

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Masahiro KOJIMA et al.

Application No.: 10/630,862

Filed: July 31, 2003

Docket No.: 116753

For: OXIDE SUPERCONDUCTOR THICK FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING  
THE SAME

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-354309 Filed December 5, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

JAO:TJP/emt

Date: January 20, 2004

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**

Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月 5日  
Date of Application:

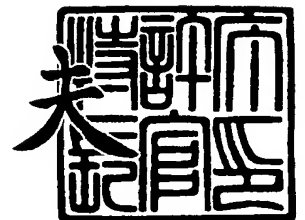
出願番号 特願2002-354309  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-354309]

出願人 同和鉱業株式会社  
Applicant(s): 財団法人電力中央研究所

2003年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3067802

【書類名】 特許願

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【整理番号】 DOW213

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/00  
H01L 39/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会  
社内

【氏名】 小嶋 正大

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会  
社内

【氏名】 川原 正和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 - 6 - 1 財団法人 電力中央  
研究所 横須賀研究所内

【氏名】 市川 路晴

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 - 6 - 1 財団法人 電力中央  
研究所 横須賀研究所内

【氏名】 門 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 - 6 - 1 財団法人 電力中央  
研究所 横須賀研究所内

【氏名】 渋谷 正豊

**【特許出願人】****【識別番号】** 000224798**【氏名又は名称】** 同和鉱業株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 000173809**【氏名又は名称】** 財団法人 電力中央研究所**【代理人】****【識別番号】** 100091362**【弁理士】****【氏名又は名称】** 阿仁屋 節雄**【選任した代理人】****【識別番号】** 100090136**【弁理士】****【氏名又は名称】** 油井 透**【選任した代理人】****【識別番号】** 100105256**【弁理士】****【氏名又は名称】** 清野 仁**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 013675**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物超電導体厚膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板または基体の表面に形成される、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuを含み、実質的に  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (但し、 $0 < a < 0.5$ ) の組成を有する酸化物超電導体厚膜であって、

前記基板または基体と、前記酸化物超電導体厚膜との界面近傍における前記酸化物超電導体厚膜中に、破断面が存在しないことを特徴とする酸化物超電導体厚膜。

【請求項 2】

基板または基体の表面に、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜を形成される酸化物超電導体厚膜の製造方法であって、

前記基板または基体の表面へ、実質的に  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$  の組成を有する第 1 の厚膜を形成させた後に、前記第 1 の厚膜上へ実質的に  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (但し、 $0 < a < 0.5$ ) の組成を有する酸化物超電導体厚膜を形成させることを特徴とする酸化物超電導体厚膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い臨界電流密度を有し、基板または基体との密着性の高いBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体厚膜、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

MgO、アルミナ、YSZなどの酸化物基板または酸化物基体、並びにAg、Au、Pt、Niなどの金属基板または金属基体に、酸化物超電導体を厚膜状に形成して機能させることにより様々な応用製品が考案されている。

この酸化物超電導体厚膜を成膜する方法として、酸化物超電導体粉末に適当な

有機バインダーを添加してペースト状にした後、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スプレー法等を用いて前記基板または基体に塗布し焼成して、多結晶体の酸化物超電導体厚膜を成膜する手法が試みられている。

#### 【0003】

この酸化物超電導体ペーストを用いて、酸化物超電導体の厚膜を成膜する手法は、高価な単結晶基板や、PVD、CVDなどに代表される高真空系を必要とする大掛かり、かつ高価な装置を必要としないことより、製造コストの面で非常に安価、有利であり、実用化に最も近い手法であると考えられている。

#### 【0004】

そして、この酸化物超電導厚膜の実用的な製品への応用を考えた場合、要求される超電導特性、および原材料から製造工程を含めた製造コストの2つの観点より、酸化物超電導厚膜材料として  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  ( $0 < a < 0.5$  が一般的) を含む厚膜 (以下、Bi2223系厚膜と記載する。) を用いることが有望であると考えられる。

#### 【0005】

このBi2223系厚膜の成膜方法について、以下説明する。

まず、MgO、アルミナ、YSZ等の酸化物基体上へ、Bi系超電導ペーストをスクリーン印刷法、ドクターブレード法、スプレー法等によって塗布する。この基体上に塗布された段階のBi系超電導ペースト中の酸化物超電導粉体とは、臨界温度:  $T_c \sim$  約110 Kを有する  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  相 (以下、Bi2223相と記載する。) ではなく、臨界温度:  $T_c \sim$  約80 Kを有する  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$  相 (以下、Bi2212相と記載する。) を主相として含み、他に  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CaCuO}_2$ 、 $\text{CuO}$  等の中間生成相を含む複合相である。

#### 【0006】

この基体上に塗布された状態のBi系超電導ペーストを熱処理すると、 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z + \text{中間生成相} \rightarrow (\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  という反応によって、Bi2212相および中間生成相よりBi2223相が生成する。この結果、酸化物基体上には、高い臨界温度を有するBi2223

相を含む酸化物超電導厚膜が成膜される。

【0007】

しかし酸化物超電導厚膜を実用的な製品に応用する場合、高い臨界温度を有することは勿論重要であるが、同時に、高い臨界電流密度（以下、 $J_c$ と記載する。）も求められる。そして、酸化物超電導厚膜を実用的な製品に応用する場合、 $J_c$ で5,000 A/cm<sup>2</sup>以上が要求される。

【0008】

そこで、上述したBi<sub>2</sub>2<sub>2</sub>3相を含む厚膜（以下、Bi<sub>2</sub>2<sub>2</sub>3厚膜と記載する。）を用いて $J_c$ 5,000 A/cm<sup>2</sup>以上を得るために、Bi系酸化物超電導体特有の、a b面が大きくc軸方向が短い板状結晶を上手く配向させて、超電導電流が流れやすいa b面を通電方向に揃えることが一般的に実施される。そこで、板状結晶を通電方向に揃えるため、CIP（冷間静水圧プレス）や、HIP（熱間等方圧プレス）を用いた圧縮操作が採られている。

【0009】

このような圧縮操作を行い、Bi<sub>2</sub>2<sub>2</sub>3厚膜の $J_c$ を高めても、超電導電流が流れる厚膜の実質的な断面積が小さければ、ネットの超電導電流として十分大きな値を得ることができず、実用に適さないことが考えられる。そこで、Bi<sub>2</sub>2<sub>2</sub>3厚膜の断面積を確保して、十分な臨界電流値（ $I_c$ ）が得られるような設計をおこなう必要がある。

【0010】

以上のことより、高い $J_c$ および臨界電流値を有する酸化物超電導厚膜を、基体上へ成膜しようとする場合には、通常、次の様なプロセスが採られる。

例えば特許文献1参照。

①適宜に選定した酸化物基体上へ、Bi系酸化物超電導ペーストを所定以上の膜厚となるように塗布する。

②Bi系酸化物超電導ペーストが塗布された酸化物基体を1次焼成する。

③1次焼成後の酸化物基体をCIP内に設置し、圧縮する。

④②の焼成と③の圧縮とを適宜な回数繰り返し、最終回の焼成の後、Bi<sub>2</sub>2<sub>2</sub>3厚膜が塗布された酸化物基体を得る。



## 【0011】

特許文献1. 特願2001-358298号

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上説明した、従来の技術に係るBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜の成膜方法は、成膜工程の途中において、厚膜が酸化物基体から剥離するという事態が頻繁に起こり、工程の歩留りが悪く、生産性の低いものであった。この剥離現象は、焼成時とCIP後に発生することが多く、特に1次焼成時と1次CIP後に多く発生する。そこで本発明者らは、この厚膜が酸化物基体から剥離する現象について研究を行い、以下のことを解明した。

## 【0013】

まず、焼成時の剥離は、

①酸化物基体と超電導体との熱膨張率（線膨張率）の差違、

②低T<sub>c</sub>相および中間生成相より、高T<sub>c</sub>相が生成される結晶変態に伴う厚膜全体が膨張する体積変化、

に起因するものと考えられた。特に、1次焼成時の際には②の要因が支配的に作用し、焼成時に多発する剥離の主原因と考えられる。

## 【0014】

次に、CIP後の剥離は、

③厚膜と、厚膜が成膜された酸化物基体とへ所定の静水圧力（0.5～3.0トン/cm<sup>2</sup>）をかけて、これらを圧縮し、次に、その圧力を抜いていく過程において、圧縮の際に厚膜内部に生じた残留応力が開放されていくが、このとき解放された残留応力は、厚膜を、酸化物基体から引き剥がす方向の力として働いてしまう現象に起因するものと考えられた。さらに、この力は、酸化物基体が、円筒形状である場合、顕著に働くと考えられた。

## 【0015】

そこで本発明者らは、基体上に成膜された従来の技術に係るBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜の分析をおこなった。この分析結果について、図7を参照しながら説明する。

図7は、MgO基体上に成膜された、従来の技術に係るBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜の断面

の光学顕微鏡写真である。

図7において、符号51の部分はMgO基体の断面であり、符号59の部分は従来の技術に係るBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜の断面であり、符号53はMgO基体51とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜59との界面である。ここで図7を詳細に観察すると、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜59中の界面3より2～10μm程度の領域に、破断面58が発生していることが判明した。本発明者らは、さらに多数の従来の技術に係るBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜について、同様の分析をおこなったところ、製造工程の途中で酸化物超電導体厚膜が酸化物基体から剥離する場合は勿論、剥離に至らない場合でも酸化物超電導体厚膜中には、破断面が発生していることが判明した。

#### 【0016】

そしてこの破断面が比較的大きい場合は、製造工程途中の焼成時やCIP圧縮後に酸化物超電導体厚膜が酸化物基体から剥離してしまい、破断面が小さい場合は、製造工程途中で酸化物超電導体厚膜が酸化物基体から剥離することはないものの、その後、基体や酸化物超電導体厚膜へ熱的、機械的衝撃が加えられる度に破断面が成長し、遂には酸化物超電導体厚膜の剥離に至るものと考えられる。

#### 【0017】

上述の研究結果より、本発明が解決しようとする課題は、製造工程途中で、基体や酸化物超電導体厚膜へ熱的、機械的衝撃が加えられても、酸化物基体等から剥離することのないBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>厚膜、およびその製造方法を提供することである。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するための、第1の手段は、基板または基体の表面に形成される、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuを含み、実質的に(Bi、Pb)<sub>2+a</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub>（但し、0<a<0.5）の組成を有する酸化物超電導体厚膜であって、

前記基板または基体と、前記酸化物超電導体厚膜との界面近傍における前記酸化物超電導体厚膜中に、破断面が存在しないことを特徴とする酸化物超電導体厚膜である。

## 【0019】

破断面の存在は、例えば、酸化物超電導体厚膜が成膜された基体をダイヤモンドカッター等で基体部および厚膜部の断面が現れるよう、任意の数カ所を切断し、その断面を光学顕微鏡で観察すること等によって確認できる。通常、その部分に破断面が存在しなければ、酸化物超電導体厚膜全体に亘って、破断面は存在しないといつて良い。そして、上述の構成を有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  厚膜においては、当該厚膜全体に亘って破断面が存在しないので、製造工程の途中やその後において基板、基体および酸化物超電導体厚膜へ、加熱冷却、圧縮、機械的衝撃が加えられた際に、当該厚膜が、基板、基体より剥離するという事態を回避することができる。

## 【0020】

第2の手段は、基板または基体の表面に、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cu}$ を含む酸化物超電導体の厚膜を形成される酸化物超電導体厚膜の製造方法であつて、

前記基板または基体の表面へ、実質的に  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$  の組成を有する第1の厚膜を形成させた後に、前記第1の厚膜上へ実質的に  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (但し、 $0 < a < 0.5$ ) の組成を有する酸化物超電導体厚膜を形成させることを特徴とする酸化物超電導体厚膜の製造方法である。

## 【0021】

上述の構成を有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  厚膜の製造方法によれば、当該厚膜中に破断面が存在しない  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  厚膜を、容易に成膜することができる。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明に係る酸化物超電導体厚膜を基板または基体上に成膜する工程であつて、前記基体として  $\text{MgO}$  円筒基体を用いた場合を例として示したフロー図である。まず図1を参照しながら、本発明の実施の形態に係る酸化物超電導体厚膜の製造工程について説明する。

例えばセラミックス等からなる基体または基板（以下、基体と記載する）3を準備し、この基体3上へ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  組成の配合比を有する酸化物超電導ペース

ト（以下、Bi2212ペーストと記載する）1を塗布し乾燥させる。（尚、当該Bi2212ペースト1の好ましい製造方法については後述する。）そして乾燥が完了したら、Bi2212ペースト1を塗布した基体3を大気中にて880～885℃、10～30min加熱し、Bi2212ペースト1をその融点に近い温度で焼成する。融点に近い温度で焼成されたBi2212ペースト1は、部分的に熔融状態となる。この結果、基体3上に、実質的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ の組成を有する第1の厚膜であるBi2212部分熔融層4が形成された状態となる。

#### 【0023】

このBi2212部分熔融層4が形成された基体3上へ、今度は、Bi2223組成の配合比を有する酸化物超電導ペースト（以下、Bi2223ペーストと記載する）2を塗布し乾燥させる。（尚、当該Bi2223ペースト2の好ましい製造方法については後述する。）そして乾燥が完了したら、Bi2223ペーストを塗布した基体3を大気中にて830～860℃、50～100hr加熱し、Bi2223ペースト2を焼成する。このBi2223ペースト2が焼成された基体3を、CIP（冷間静水圧プレス）装置を用いて2～3t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮をおこない、その後、所定回数の焼成、圧縮をおこない、最終焼成の後、Bi2223厚膜5が成膜された基体3を得た。

#### 【0024】

次に、上述した、所望の酸化物超電導体厚膜5が成膜された基体3を得る迄を、工程ごとにより詳細に説明する。

まず、基体3としては、MgO、アルミナ、YSZ等のセラミックス素材、Ag、Au、Pt、Ni等の金属素材で形成された円筒形等の基体、板状の基板を用いることができるので、最終的な製造目的に応じて適宜、材質、形状およびサイズを選択すればよい。但し、Bi2212との反応性の小ささ、密着性（結合強さ）等の観点より、MgOは、基体3の材質として好ましい材質である。

#### 【0025】

Bi2212ペースト1を基体3へ塗布するには、刷毛塗り、浸漬、スプレー塗布等の方法が適用可能だが、大きな面積へ生産性良く塗布するためにはスプレ

一塗布が好ましい方法である。

B i 2 2 1 2 ペースト 1 を基体 3 へ塗布する際の膜厚は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上あると部分的な塗布ムラが生ずることなく後述する均一な接合強度を得ることができ好ましい。また、膜厚が $100 \mu\text{m}$ 以下であると、後述する後工程において B i 2 2 1 2 の膜が十分に B i 2 2 2 3 ペーストと反応を起こすことから好ましい。

#### 【0026】

基体 3 上へ B i 2 2 1 2 ペースト 1 を塗布したら、これを十分に乾燥させた後に、大気中にて  $880 \sim 885^\circ\text{C}$  まで加熱し、 $10 \sim 30$  分間焼成した後、室温へ戻す。この温度は B i 2 2 1 2 の大気中における融点に非常に近ため、塗布された B i 2 2 1 2 の膜の一部が熔融し、基体 3 上に、B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 が存在する状態となった。この B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 の膜厚は、約  $40 \mu\text{m}$  である。

#### 【0027】

次に、基体 3 上に設けられた B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 の上へ、さらに B i 2 2 2 3 ペースト 2 を塗布する。塗布方法は上述した B i 2 2 1 2 ペースト 1 の塗布方法と同様でよい。このとき塗布する際の膜厚は、厚いほど好ましく  $200 \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

#### 【0028】

B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 の上へ B i 2 2 2 3 ペースト 2 を塗布したら、これを十分に乾燥させた後に、大気中にて  $830 \sim 860^\circ\text{C}$  より好ましくは  $835 \sim 850^\circ\text{C}$  まで加熱し、 $50 \sim 100$  時間焼成した後、室温へ戻し、全体を C I P 装置内へ設置し、 $2 \sim 3 \text{ ton/cm}^2$  の圧力をかけて圧縮する。この圧縮により、焼成により生成した、密度が 3 未満の  $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+a} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_z$  の板状結晶の密度は 4 以上となり、J c も、板状結晶が a b 面を通電方向にそろえるように配向して超電導電流が流れやすくなるため、数  $100 \text{ A/cm}^2$  であったものが、 $5000 \text{ A/cm}^2$  程度に増加する。

#### 【0029】

圧縮が完了したら全体を C I P 装置より取り出し、再び大気中にて  $830 \sim 8$

60℃より好ましくは835～850℃まで加熱し、50～100時間維持して焼成した後室温へ戻し、基体3上に成膜されたBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の焼結膜5を得た。そして、以上の工程で得られたBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の焼結膜は、基体3より剥離することがなかった。

#### 【0030】

ここで、この基体3より剥離することのないBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の焼結膜等の組織観察をおこなったので、その観察結果について図面を参照しながら説明する。

図3は、図1において符号4で示した、MgO基体51上に界面55を介して成膜されたBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54の断面組織の光学顕微鏡写真である。

図4は、図1において符号5で示した基体51上へ、界面55とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54とを介して成膜されたBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>焼結膜52の断面組織の光学顕微鏡写真である。

図5は、図4に示したBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の焼結膜における表面から基体に亘りEPMAを用いて各構成元素の膜厚方向の線分析を行った結果であり、

図6は、図4に示したBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の焼結膜における表面から基体に亘る各位置におけるX線回折測定結果を示すチャートである。

#### 【0031】

図3において、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54を観察してみると、焼成温度がBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の大気中における融点に非常に近かったために、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の結晶粒が部分的に熔融し、結晶粒間の気孔を埋めた結果、結晶粒間の結合が高まり緻密な膜が形成されているのが観察された。さらにBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54とMgO基体51との界面55においては、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54がMgO基体51表面における微細な隙間や凹凸へ隙間無く入り込んでいるのが観察された。

さらに加えてBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54とMgO基体51との界面においては、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>層が部分的に熔解した際、熔けた液相成分とMgO基体51との間で相互的な元素拡散を起こしたものと考えられる。この結果、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54とMgO基体51とは、構造的にも化学的にも非常に強固に密着していると考えられる。（尚、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>部分熔融層54上の符号60を付し

た部分は、当該光学顕微鏡用試料作製のためのエポキシ樹脂である。)

#### 【 0 0 3 2 】

ここで図 4 を観察すると、図 3 で説明した B i 2 2 1 2 部分熔融層が明確には観察されず、恰も M g O 基体 5 1 と界面 5 5 を介して、B i 2 2 2 3 焼結膜 5 2 が成膜しているように観察された。

#### 【 0 0 3 3 】

そこでこの部分の層・膜の構造をさらに詳細に分析した。

図 5 ( a ) に示す M g の分析結果によれば、チャート上の基準点 ( 横軸の位置がゼロの点 ) から約  $150\text{ }\mu\text{m}$  のところに界面が存在し、ここで M g は急峻ではあるが傾斜をもって減少している。これは、基体を構成する M g が元素拡散を起こした結果であると考えられる。

#### 【 0 0 3 4 】

次に図 5 ( b ) ～ ( f ) に示す S r 、 P b 、 B i 、 C u 、 C a の各元素の分析結果より、図 4 において符号 5 2 で示した膜の膜厚は約  $350\text{ }\mu\text{m}$  であった。B i 2 2 2 3 膜塗布乾燥時は B i 2 2 1 2 部分熔融層も含めて  $640\text{ }\mu\text{m}$  あった膜厚が、焼成、圧縮を行った後には、約  $350\text{ }\mu\text{m}$  に減少したことが判明した。

#### 【 0 0 3 5 】

さらに、図 5 ( b ) ～ ( f ) より S r 、 P b 、 B i 、 C u 、 C a における元素毎の分析結果を検討した。

すると P b を除き、S r 、 B i 、 C u 、 C a は、膜中にほぼ均一な濃度で存在していることが判明した。本来、B i 2 2 1 2 と B i 2 2 2 3 では、C a と C u の組成比が異なっており、対応する元素の線分析においては、B i 2 2 1 2 部分熔融層と B i 2 2 2 3 膜との境界の前後において対応の強度の変化がなければならない。ところが、結果は C a 、 C u とともに、強度においてほとんど変化が見られず、C a と C u との濃度は厚膜全体に渡ってほぼ均一となっていた。

#### 【 0 0 3 6 】

一方、図 5 ( c ) より、厚膜中の P b 濃度は、基体との界面より膜の表面に向かって徐々に減少していることが判明した。この P b 濃度の減少は、B i 2 2 2

3の焼結の際、膜の表面に近いPbほど外界へ揮散したためと考えられる。

他方、厚膜中のPb濃度は、基体との界面に至るまで殆ど減少していないことも判明した。成膜当初のBi2212部分熔融層は、Pbを含有していなかった、ことを考え併せると、Pbは元のBi2212部分熔融層の部分へ拡散していたものと考えられる。

#### 【0037】

次に、図6の分析結果より、焼成前は、Bi2212部分熔融層であった基体から20 $\mu$ mの位置を初めとして、20～200 $\mu$ mの位置において、厚膜のXRDよりBi2212のピークは確認できず、全てBi2223の回折ピークを示すことが判明した。

#### 【0038】

以上のことから、焼成によって、Bi2212部分熔融層上に成膜されたBi2223膜から、Pb、Ca、Cuの各元素が、Bi2212部分熔融層へ拡散して膜全体として組成が均一化されたことに加え、結晶的にも、Bi2212部分熔融層は、ほぼBi2223へ変化してしまったものと考えられる。

#### 【0039】

ここで、Bi2212部分熔融層が、ほぼBi2223へ変化してしまったことの意義を考察した。

第1に、上述したように、Bi2212部分熔融層は、基体との界面において基体と強固に密着していた。この基体との界面における密着の状態は、Bi2212部分熔融層が、ほぼBi2223へ変化してもそのまま保存され、強固な密着状態も維持されていると考えられる。

#### 【0040】

第2に、Bi2223ペーストが焼成され、Bi2223が生成される際の体積膨張に伴い、厚膜全体が膨張し、厚膜が基体から剥離することを緩和していると考えられる。すなわち、MgOのような基体上に、直接Bi2223ペーストが塗布され、このペーストからBi2223生成に伴う体積膨張が起こった場合、生成したBi2223は基体から剥離してしまうが、基体とBi2223ペーストとの間に、Bi2212部分熔融層が存在すると、このBi2212部分熔



融層は、基体と強固な接合状態を維持しつつ、結晶生成を起こしている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成のペースト層から供給される  $\text{Pb}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cu}$  を取りこんで、自身も徐々に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に変化していく。この結果、恰も傾斜材料のように、膜の結晶組織の変化に連続性が与えられ、基体との界面における膨張をクッションのように緩和し剥離を抑制していると考えられる。

#### 【0041】

ここで、本実施の形態で使用した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ペースト 1、および  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ペースト 2 の好ましい製造方法について、酸化物超電導ペーストの好ましい製造工程例を示したフロー図である図 2 を参照しながら説明する。

図 2 において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  の各種粉末 11 を、全体が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のモル比となるように秤量、混合し、混合粉 12 とする。このとき、 $\text{CaCO}_3$  は  $\text{CaO}$ 、または  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  へ代替可能である。また、上述の粉体混合ではなく、湿式共沈法等にて  $\text{Bi}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cu}$  の各元素を所望のモル比になるよう調製して混合粉 12 を得ても良い。

#### 【0042】

次に、混合粉 12 を仮焼し仮焼粉 13 を調製する。仮焼条件は、大気下で温度  $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  好ましくは  $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  で、時間は、3 時間～50 時間である。得られた仮焼粉 13 を、 $\text{Zr}$  ボール、トルエンなどの有機溶媒とともにセラミックスポットに入れて、回転台にセットして、ボール粉砕をおこなう。この操作は、仮焼粉 13 を細かく粉砕して均一性を向上させるとともに、次の焼成における熱的反応性を上げることが目的である。粉砕が終了したスラリー状の仮焼粉 13 を乾燥機で乾燥させる。次にこれら仮焼粉 13 を再度、同条件にて仮焼する。この仮焼後、再度、ボール粉砕、焼成を行い  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成を有する合成粉 14 を得る。ここで  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成を有する合成粉 14 を 2 分する。

#### 【0043】

2 分された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成を有する合成粉 14 の一方へ、適宜な有機バインダーおよび有機ビヒクル 15 を混合し、3 本ローラー等を用いて混練することにより  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成の配合比を有する酸化物超電導ペースト 1 を得た。

#### 【0044】

2分されたBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成を有する合成粉14の他方へ、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOの各種粉末16を加え、全体がBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成のモル比となるように秤量、混合し混合粉17とする。このとき、CaCO<sub>3</sub>はCaO、またはCa(OH)<sub>2</sub>へ代替可能である。また、上述の各種粉体ではなく、湿式共沈法等にてBi、Sr、Ca、Cuの各元素を所望のモル比になるよう調製して混合粉12を得ても良く、また、湿式共沈法等にてBi、Pb、Sr、Ca、Cuの各元素を所望のモル比になるよう調製した原料を使用してもよい。

#### 【0045】

次に、混合粉17を仮焼し、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する仮焼粉18を得る。仮焼条件は、大気中において温度600℃～1000℃、好ましくは750℃～850℃で、時間は3時間～50時間である。得られたBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する仮焼粉18は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>相およびCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>、CaCuO<sub>2</sub>、CuO等の中間生成相を含み全体としてBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する粉体である。

#### 【0046】

Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する仮焼粉18を、Zrボール、トルエンなどの有機溶媒とともにセラミックスポットに入れて、回転台にセットして、ボール粉砕をおこなう。この操作は、仮焼粉を細かく粉砕して均一性を向上させるとともに、次の焼成における熱的反応性を上げることが目的である。粉砕が終了したスラリー状のBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する仮焼粉18を乾燥機で乾燥させ、再度、仮焼する。この後、再度、ボール粉砕、焼成を行いBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の混合比を有する合成粉19を得る。

#### 【0047】

得られたBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成を有する合成粉19のへ、適宜な有機バインダーおよび有機ビヒクル20を混合し、3本ローラー等を用いて混練することによりBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する酸化物超電導ペースト2を得た。

#### 【0048】

(実施例)

超電導厚膜を塗布する基体として、外径50φ×内径40φ×長さ100mm

のシリンダー形状を有する、MgO多結晶体を準備した。Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する超電導ペーストを、前記MgO基体にスプレー塗布し、乾燥させた後、大気中、焼成温度880～885℃、30分間焼成した。この温度はBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>の大気中における融点に非常に近く、部分熔融されたBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>部分熔融層が得られた。このBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>部分熔融層の厚さは、約40μmであった。

#### 【0049】

次に、前記MgO基体上に成膜されたBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>部分熔融層上へ、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する超電導ペーストをスプレー塗布し、乾燥させた。このとき、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する超電導ペースト部分の膜厚は600μmであった。そして、大気中、焼成温度850℃、50時間間焼成した。

#### 【0050】

焼成の完了した、酸化物超電導体厚膜が成膜されたMgO基体を、CIP（冷間静水圧プレス）装置内へ設置し、2～3トン/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮を行い、さらに続けて、再度、同条件にて焼成、CIPによる圧縮、焼成を行い厚膜試料を得た。

以上の工程を、10本のMgO基体を用い同一条件にて行ったが、厚膜の剥離が認められた試料はなかった。

#### 【0051】

（比較例）

実施例と同様のMgO基体を準備し、その上へ、実施例と同様のBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する酸化物超電導ペーストをスプレー塗布し、乾燥させた。このとき、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>組成の配合比を有する超電導ペースト部分の膜厚は600μmであった。そして、大気中、焼成温度850℃、50時間間焼成した。

ここでMgO基体を全部で10本用意し、同一条件で塗布、焼成を行ったところ、5本の基体において、厚膜が剥離を起こした。そこで、残り5本の酸化物超電導体厚膜が成膜されたMgO基体に対し、実施例と同様にCIPによる圧縮をおこなったところ4本が剥離を起こした。結局、実施例と同様に、CIP圧縮、焼成、CIP圧縮、焼成の最終工程を完了した試料は1本であった。

## 【0052】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明は、基板または基体の表面に形成される、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuを含み、実質的に $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ （但し、 $0 < a < 0.5$ ）の組成を有する酸化物超電導体厚膜であって、前記基板または基体と、前記酸化物超電導体厚膜との界面近傍における前記酸化物超電導体厚膜中に、破断面が存在しないことを特徴とする酸化物超電導体厚膜であるが、この構成を有するBi<sub>2</sub>223厚膜は、製造工程の途中やその後において基板、基体および酸化物超電導体厚膜へ、加熱冷却、圧縮、機械的衝撃が加えられた際に、当該厚膜が、基板、基体より剥離するという事態を回避することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る酸化物超電導体厚膜を成膜する際の工程フロー図である。

## 【図2】

本発明に係る酸化物超電導ペーストの製造工程例を示した工程フロー図である。

## 【図3】

本発明に係る酸化物超電導体厚膜の断面の光学顕微鏡写真である。

## 【図4】

本発明に係る酸化物超電導体厚膜の異なる断面の光学顕微鏡写真である。

## 【図5】

本発明に係る酸化物超電導体厚膜のEPMAによる分析結果である。

## 【図6】

本発明に係る酸化物超電導体厚膜のXRDによる分析結果である。

## 【図7】

従来の技術に係る酸化物超電導体厚膜の断面の光学顕微鏡写真である。

## 【符号の説明】

3. 基体または基板（基体）

4 . B i 2 2 1 2 部分熔融層

5 . 酸化物超電導体厚膜

5 1 . M g O 基体

5 2 . B i 2 2 2 3 焼結膜

5 3 . 界面

5 4 . B i 2 2 1 2 部分熔融層

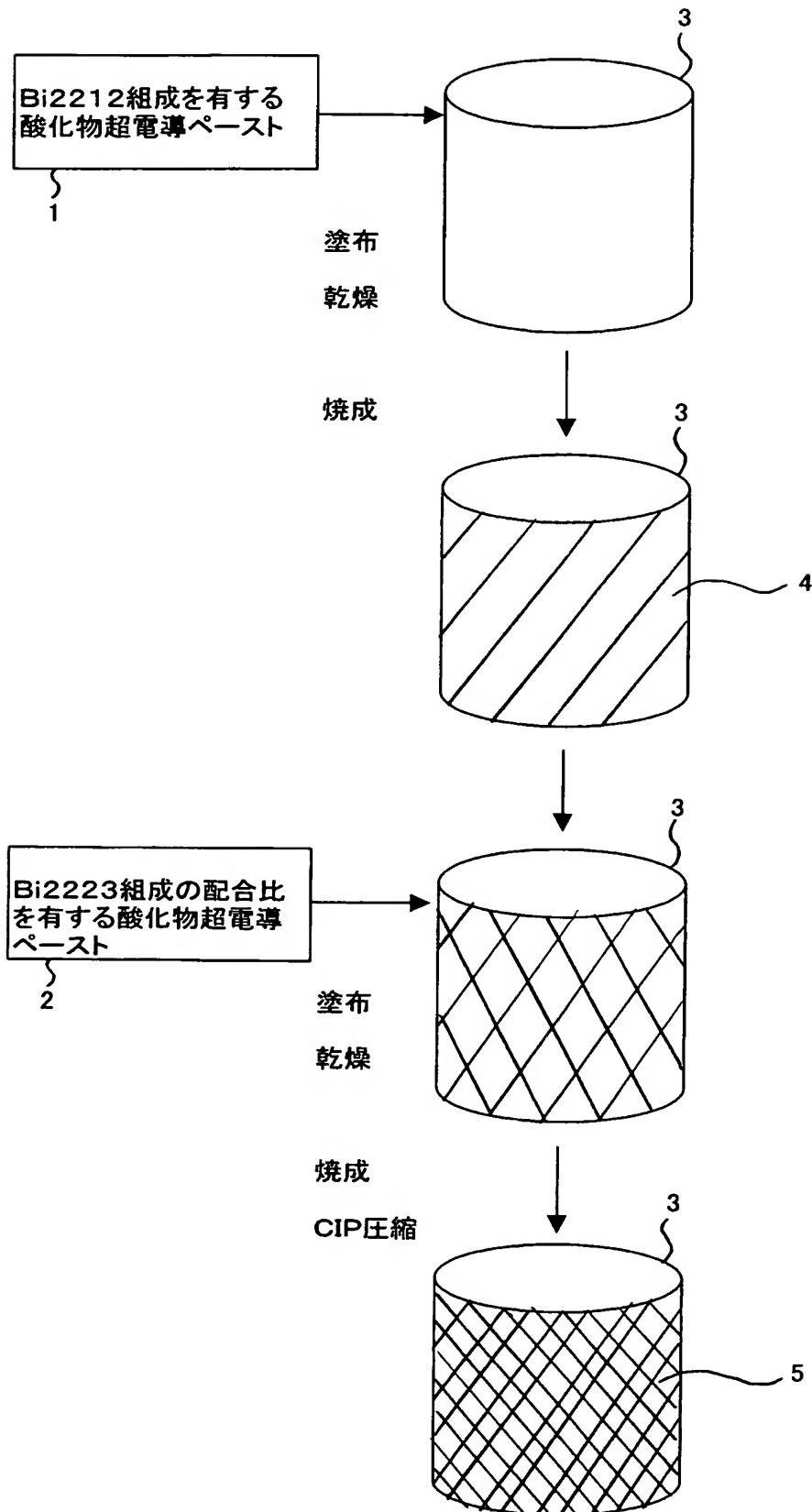
5 5 . 界面

5 8 . 破断面

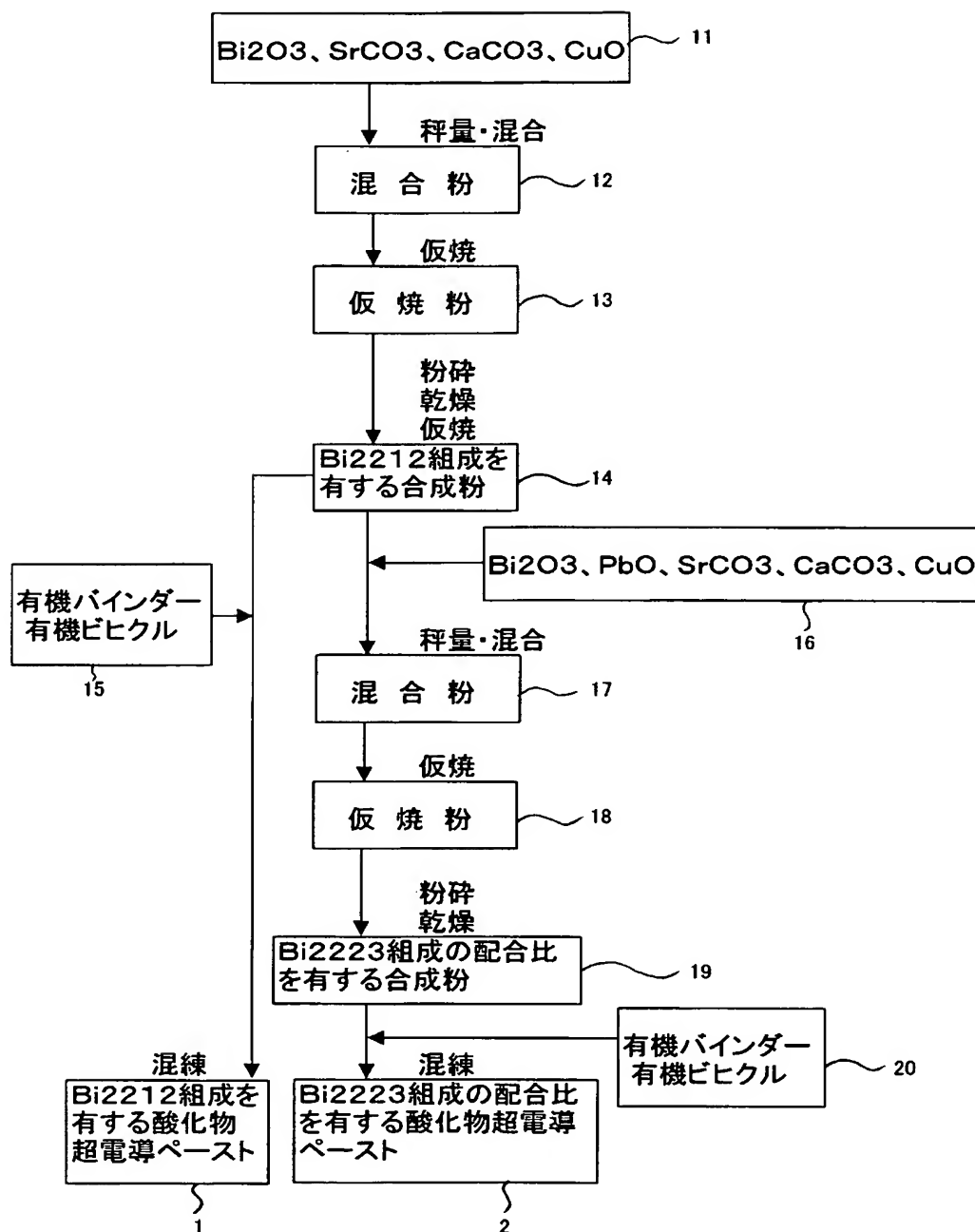
5 9 . B i 2 2 2 3 相を含む厚膜 ( B i 2 2 2 3 厚膜 )

【書類名】 図面

【図 1】

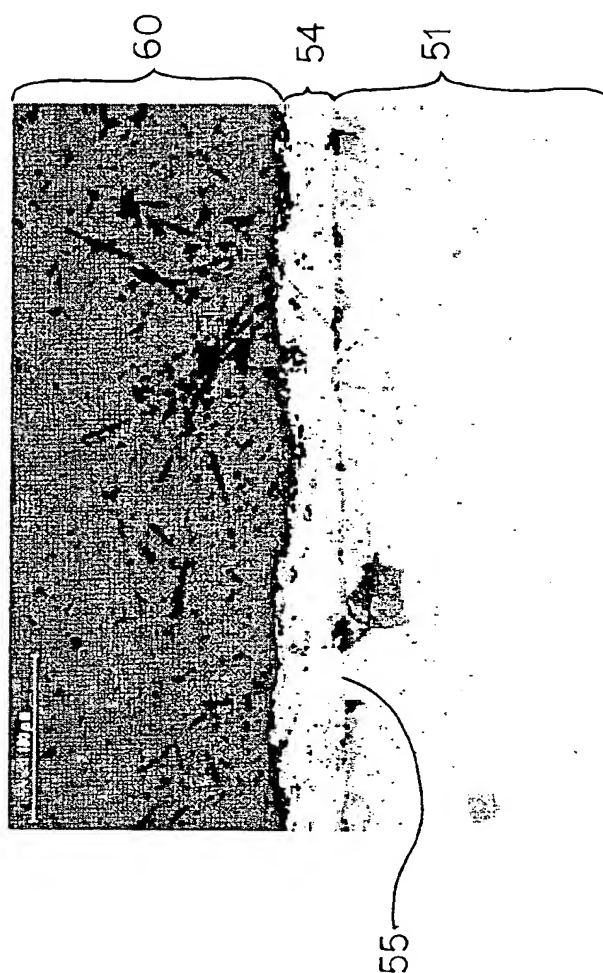


【図 2】





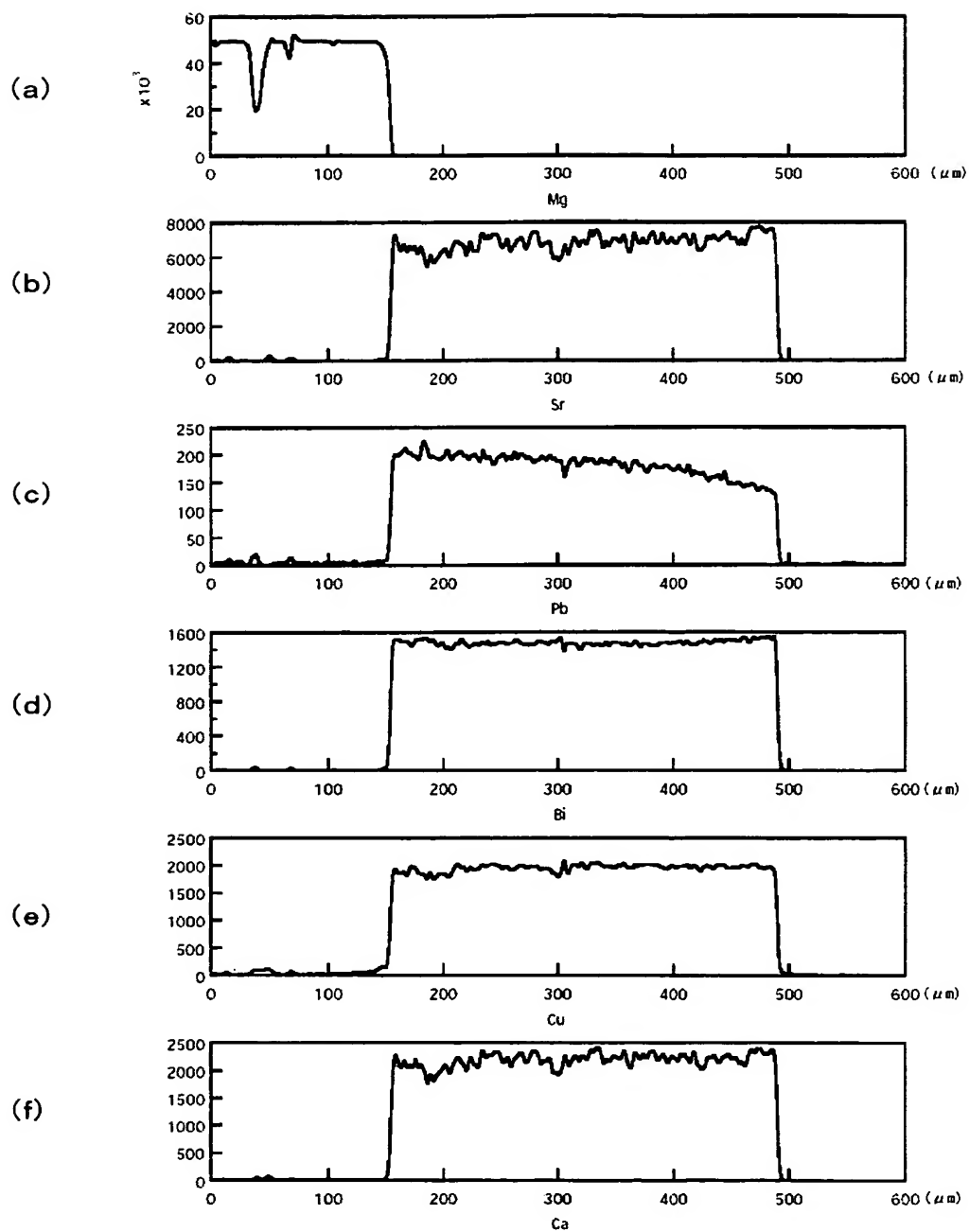
【図 3】



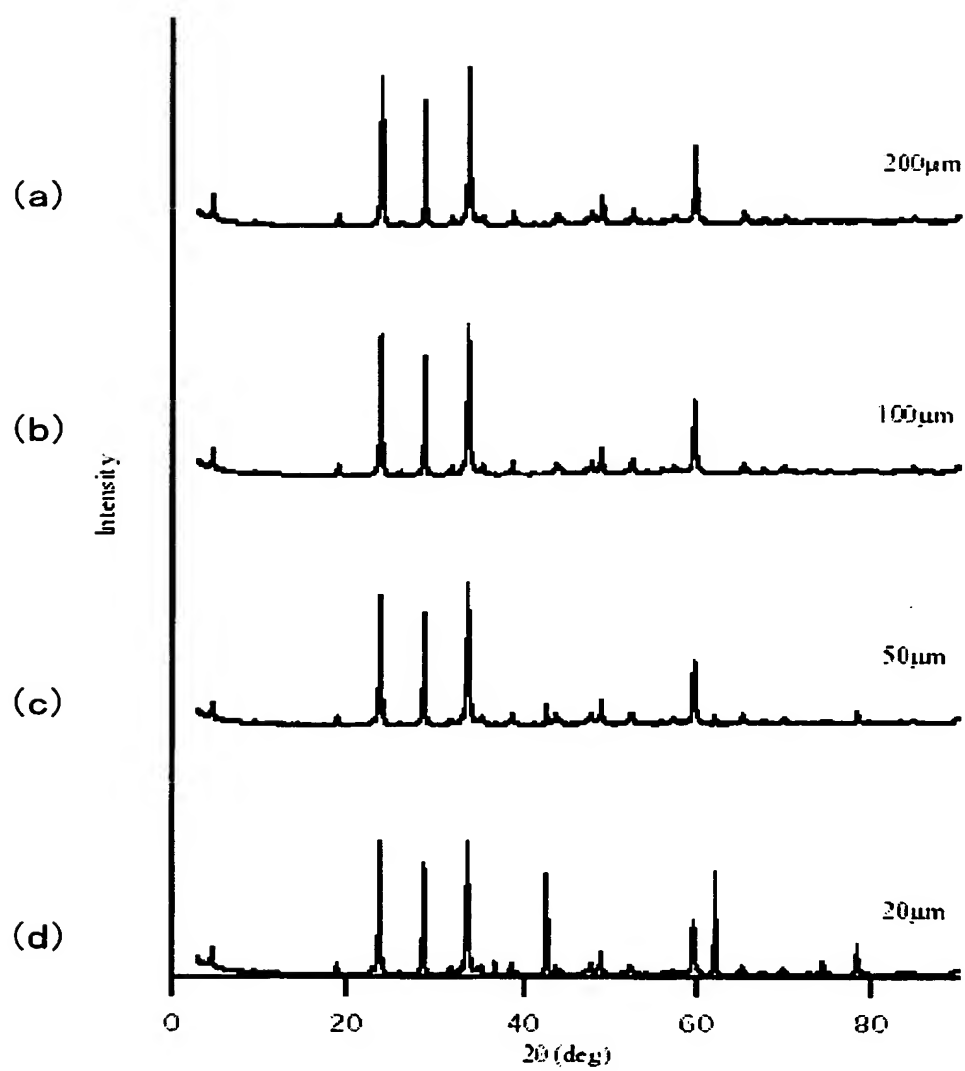
【図 4】



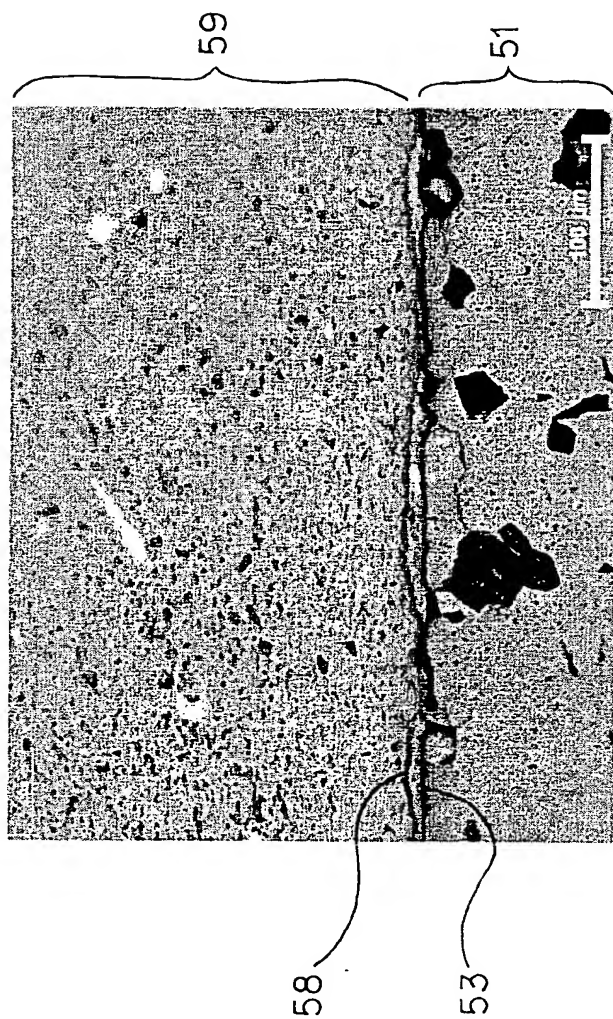
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

基体上に酸化物超電導体厚膜が成膜された構造体の製造工程の途中で、基体や酸化物超電導体厚膜へ熱的、機械的衝撃が加えられても、酸化物基体等から剥離することのない B i 2 2 2 3 系厚膜、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】

基体 3 上に、B i 2 2 1 2 組成の配合比を有する酸化物超電導ペースト 1 を塗布し、乾燥、焼成の後、当該ペーストの融点近い温度で焼成して B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 とする。次に、この B i 2 2 1 2 部分熔融層 4 上へ B i 2 2 2 3 組成の配合比を有する酸化物超電導ペースト 2 を塗布し、乾燥の後、焼成と C I P による圧縮とをおこない、さらに、この焼成と圧縮とを所定回数反復して、所望の酸化物超電導体厚膜 5 が成膜された基体 3 を得る。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 3 0 9
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 5 8 9 7
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 3 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年12月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 4 3 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 4 7 9 8 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年    8 月    7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

氏 名

同和鉱業株式会社



特願 2 0 0 2 - 3 5 4 3 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 3 8 0 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名

財団法人電力中央研究所